Beiträge

zur

Beurtheilung von Moleculargewichts-Bestimmungen in Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hans Hof

aus Ziegenrück a/S.

Tag der mündlichen Prüfung 6. März 1895.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Promotionsprüfung: 6. März 1895.

Beiträge

zur

Beurtheilung von Moleculargewichts-Bestimmungen in Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hans Hof

aus Ziegenrück a/S.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Meinen theueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0091

E. Beckmann und E. Paternò fanden bei ihren Moleculargewichtsbestimmungen organischer Körper in Benzol für bestimmte Gruppen organischer Verbindungen zu hohe Werthe, unter denen vor allem die hydroxylhaltigen Körper eine wesentliche Rolle spielen.

Betrachtet man diese aufgetretenen Anomalien etwas genauer, dann findet man, dass mit wachsender Concentration die Werthe immer höher werden und zwar in der Weise, dass die Alcohole eine ins Unbegrenzte steigende Curve geben; die Säuren hingegen ungefähr bis zum bimolecularen Werth ansteigen, dann aber fast beständig bleiben.

Dass dieses Ansteigen des Moleculargewichts bei zunehmender Concentration wohl besonders durch das labile H-Atom der Hydroxylgruppe bedingt sei, bewies Beckmann durch das Untersuchen von Verbindungen, in denen das labile H-Atom der OH-Gruppe durch Alcohol oder Säureradikale ersetzt war.

So ergaben Moleculargewichtsbestimmungen von Phenetol, Aethylbenzoat, Benzoesäureanhydrit, Benzaldoximäthyläther in Benzol vollkommen normale Werthe.

Die Anomalien traten nur in Benzol auf, Eisessig gab für die Hydroxylverbindungen nicht weniger als für deren Derivate normale Werthe.

Die letztere Beobachtung hatte auch schon Raoult gemacht und suchte diese Erscheinungen durch ein

Unterscheiden von chemischen und physikalischen Molecülen zu erklären.

In der Zeitschrift für phys. Chemie [1]) veröffentlicht Beckmann eine grössere Reihe von Versuchen, die er über Körper von verschiedener Natur angestellt und kam dabei zu folgenden kurz angegebenen Resultaten:

Zunächst untersuchte er Carbonyl- und Oximidoverbindungen, wobei er fand, dass erstere normale Werthe in Benzol lieferten, die letzteren aber mit wachsender Concentration steigende Moleculargewichte aufwiesen. Da einige der gefundenen Zahlen wohl den doppelten Werth für das normale Moleculargewicht repräsentiren, spricht der Verfasser die Möglichkeit aus, dass in concentrierten Benzollösungen das ungleichmässige, zuerst rasche, dann langsamere Aufsteigen der Werthe auf eine eventuelle Zusammenlagerung einer beschränkten Anzahl Molecüle zu einer constant zusammengesetzten Verbindung hindeute.

In Eisessig fand Beckmann die Werthe für beide Klassenkörper normal.

Das Studium einiger Chloralverbindungen ergab in Benzol gleichmässig ansteigende Werthe; in Eisessig erst höhere, dann abfallende Werthe.

Für die Hydroxylverbindungen fand Beckmann bei grosser Verdünnung ganz normale Werthe, mit zunehmender Concentration steigen dieselben auffallend rasch und dauernd gleichmässig, fast geradlinig an.

Die untersuchten Säuren zeigen ein anderes Verhalten. Sie scheinen eine grosse Neigung zu besitzen, Doppelmolecüle zu bilden, was mit den Versuchen von Hentschel übereinstimmt.

1) Zeitschrift für physikal. Chemie Band II. 715—43.

So scheint es fast, als ob der Auflösung in Einzelmolecüle bei Benzol im allgemeinen um so mehr Widerstand entgegengesetzt würde, je acider der Charakter der Hydroxylverbindung.

Eine Erweiterung der Versuche unternahm A. Ewing auf die Veranlassung von Auwers [1]).

Genannter wiederholte zum Theil schon angestellte Versuche von Beckmann und Paternò und fügte eine Reihe von bis dahin noch nicht Beachtung gefunden habender Körper hinzu.

Zunächst beschrieb er das Studium von Alcoholen, β-Ketoverbindungen, Phenolen, Oximen und Säuren, wobei er im Allgemeinen die Ergebnisse Beckmanns und Paternòs bezüglich des kryoskopischen Verhaltens hydroxylirter Verbindungen bestätigt. Diesen Betrachtungen fügt er dann Untersuchungen über stickstoffhaltige Körper bei, wie Azoverbindungen, Nitrokörper, Nitrosoverbindungen und Säuereamide, von denen besonders die letzten Verbindungen ein besonderes Interesse in Anspruch nehmen und diese werden dann im Lauf der vorliegenden Arbeit eine besondere Berücksichtigung finden. Ewing fand für Acet- und Formanilid, was Beckmann schon früher für diese Körper festgestellt, eine stark ansteigende Curve, ähnlich den Typus der Alcoholcurven. Auwers weist im Anschluss auf die schon früher von Tafel und Enoch für Säuereamide aufgestellte Formel $R \cdot C{<}^{OH}_{NH}$ hin, wozu die Arbeit von Comstock und Kleeberg über das Formanilid kommen, denen die letztgenannten Forscher die Formel $HC{<}^{OH}_{N \cdot C_6H_5}$ zukommen lassen.

1) Zeitschrift für phys. Chemie Band XII.

Auwers bemerkt nun, dass eine Untersuchung der Säureamide in siedendem Benzol wünschenswerth erscheine, welche Arbeit ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Beckmann unternahm. Dazu fügte ich dann noch einen weiteren Beitrag zu den bei der Moleculargewichtsbestimmung in Benzol auftretenden Anomalien.

So gliedert sich die nachstehende Arbeit in folgende Theile:

I. Anorganische Verbindungen.
   a. Anorganische Säuren.
   b. Halogenverbindungen.
   c. Einige andere Verbindungen.

II. Organische Verbindungen.
   a. Anilide organischer Säuren und einige Isomere.
   b. Secundäre Basen.
   c. Einige andere Verbindungen.
   d. Metallalcoholate.

Bemerkt sei noch, dass die Bestimmungen in dem Beckmann'schen Gefrier- und Siedeapparat ausgeführt wurden und dass für das gefrierende Benzol die Konstante = 50, für das siedende die Konstante 27 in Rechnung gezogen wurde; letztere ist etwas zu hoch, doch hat dies auf das Wesen der Untersuchungen keinen Einfluss.

Berechnet wurde nach der Formel

$$M = \frac{{}^0/_0 \cdot K}{\triangle}. \qquad {}^0/_0 = \frac{100 \cdot G}{g.}$$

Experimenteller Theil.

Zunächst erschien es interessant, zu sehen, welche Rolle das labile H-Atom in anorganischen Verbindungen einnähme. Zu diesem Zweck untersuchte ich gasförmige Salzsäure und Blausäure in Benzol nach der Gefriermethode. Diese Untersuchungen haben noch ein weitergehendes Interesse, weil bis jetzt noch keinerlei Moleculargewichtsbestimmungen von gasförmigen Körpern im Beckmann'schen Gefrierapparat angestellt worden waren.

Zum Einleiten der Gase brachte ich neben dem Thermometer ein gebogenes Glasrohr an, welches bis zum Boden des Gefriermantels herabreichte und an der äusseren Biegung mit einem Heber versehen war. — Die Versuche wurden in Benzol ausgeführt, welches zur vollkommenen Wasserentziehung über Natriumdraht am Rückflusskühler einige Stunden gekocht, dann abdestillirt und über frischen Draht in einer mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Flasche aufbewahrt wurde.

Bei der Moleculargewichtsbestimmung von Blausäure und Chlorwasserstoff genügte es, das Gas aus dem Benzol mit einem geeigneten Lösungsmittel auszuschütteln und den Gehalt auf titrimetrischem Weg zu bestimmen, welche Methode allerdings für die spätere Bestimmung von Chlor und Schwefeldioxyd sich nicht als ausreichend erwies.

I. Anorganische Verbindungen.

A. Anorganische Säuren.

a) Gasförmige Salzsäure. Moleculargewicht = 36,5.

Die zu untersuchende gasförmige Salzsäure stellte ich durch Erhitzen von Chlornatrium und Schwefelsäure dar und leitete sie zum vollkommenen Trocknen durch conc. Schwefelsäure.

Bei den ersten Versuchen nahm ich das salzsäurehaltige Benzol in Wasser auf, erkannte aber bald aus den zu gering gefundenen Werthen, dass es rathsam war die Salzsäure möglichst sofort zu binden und nahm so an Stelle des Wassers $^1/_{10}$ N. Kalilauge, deren Ueberschuss ich mit $^1/_{10}$ N. Salzsäure zurücktitrirte.

Am geeignetsten ist es, alle Operationen im Gefriermantel vorzunehmen, da das Benzol ausserordentlich leicht das mechanisch gebundene Gas abgiebt.

Wie aus dem folgenden ersichtlich, ergaben die Untersuchungen vollkommen normale Werthe.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	17,0	0,0277	0,163	0,230	35,5
II	18,5	0,0491	0,261	0,354	37
III	12,1	0,0375	0,3010	0,490	32.

b) Wasserfreie Blausäure. Moleculargewicht = 27.

Das Präparat wurde durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, über Chlorcalcium vollkommen entwässert und in Liebig'schen Enten aufgefangen. Bei den Versuchen

wurde die Blausäure durch Einsetzen der Enten in warmes Wasser in Gasform gebracht.

Der Gehalt des Benzols an Blausäure wurde durch Titriren mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung und Rhodanammoniumlösung bestimmt.

Auch hier fand ich vollkommen normale Werthe.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	11,8	0,1890	1,601	0,327	24,4
II	7,0	0,1247	1,782	0,321	27,8
III	7,0	0,1215	1,735	0,321	27,0
IV	12,0	0,8316	6,93	1,437	23,4
V	13,0	0,8910	6,85	1,437	23,8

Nach diesen Versuchen ging ich zum Studium des labilen H-Atoms in der Hydroxylgruppe über und untersuchte von anorganischen Verbindungen die Salpetersäure in Benzol, welcher nach allgemeiner Annahme die Formel $NO_2 — OH$ zukommt. Zur Untersuchung verwandte ich das chemisch reine Präparat von Valentiner und Schwarz (Leipzig-Plagwitz); ich fand trotz der Hydroxylgruppe vollkommen normale Werthe und ist somit aus diesem Beispiel, wie auch schon aus der mehrfach untersuchten Pikrinsäure ersichtlich, dass das blosse Vorhandensein von Hydroxylgruppen nicht unbedingt Anomalien hervorrufen muss.

c) Salpetersäure. Moleculargewicht = 63.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	22,85	0,4175	1,8271	1,357	67,3
I	22,85	0,5807	2,541	1,862	68,1
II	19,55	0,1724	0,8818	0,604	73
II	19,55	0,5599	2,8639	2,032	70,4
II	19,55	0,7014	3,5875	2,532	70,8

Bestimmung von Salpetersäure in Nitrobenzol.

Bei der Bestimmung des Moleculargewichtes von Salpetersäure in Benzol war beim Eintragen der Säure in das Lösungsmittel eine deutliche Reaction zu bemerken, ausserdem wurde auch das Benzol etwas gelb gefärbt.

Es liegt mithin der Gedanke nahe, dass die Säure substituirend gewirkt haben könnte und es schien mithin gerathen, um die obigen Werthe als zuverlässig betrachten zu können, noch eine Bestimmung in Nitrobenzol vorzunehmen. — Wie aus den gefundenen Zahlen ersichtlich, ist diese Vermuthung ausgeschlossen. Die Konstante für Nitrobenzol entnahm ich der Abhandlung von Eykmann[1]), wo dieselbe zu 70,6 angegeben; ich nahm sie mit 71 in Rechnung.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew
I	21,35	0,2989	1,4	1,508	65,8
	21,35	0,4604	2,156	2,218	69,02

An die vorhergehenden Bestimmungen schloss ich nun zunächst noch zwei anorganische sog. Säuren, in Wirklichkeit deren Anhydride.

d) Schwefelige Säure in Benzol. Moleculargewicht = 64.

Dieselbe wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumbisulfit dargestellt und in analoger Weise nach sorgfältigem Trocknen durch Durchleiten durch Röhren mit Phosphorpentaoxyd in das Benzol geleitet.

Bei den ersten Versuchen bestimmte ich den Gehalt an Schwefeldioxyd mit $^1/_{10}$ N. Kalilösung und später mit $^1/_{10}$ N. Jodlösung; in beiden Fällen erhielt

1) Zeitschrift für physikal. Chemie Band III.

ich sehr ungünstige Resultate; ich bestimmte nun noch den Gehalt an Schwefeldioxyd in folgender Weise.

Nach Feststellung des Gefrierpunctes des mit Schwefeldioxyd beschickten Benzols fügte ich durch das seitliche Einführrohr Kalilauge im Ueberschuss und band so die schwefelige Säure an das Kalium. Darauf spülte ich den Inhalt in einen Cylinder, setzte die schwefelige Säure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit und titrirte mit $^1/_{10}$ N. Jod und $^1/_{10}$ N. Thiosulfatlösung.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	17,63	0,0778	0,44	0,430	51,4
II	17,63	0,4986	2,82	2,600	54,2

Im anderen Falle bestimmte ich den Gehalt an Schwefeldioxyd in der Weise, dass ich nach Feststellung des Gefrierpunctes durch das seitliche Rohr Jod und Wasser einführte und so alles Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführte. Einen Ueberschuss von Jod nahm ich durch Natriumthiosulfat.

Nun spülte ich den ganzen Inhalt des Gefrierrohres in ein Becherglas, vertrieb das Benzol durch Erhitzen auf dem Wasserbad, säuerte mit Salzsäure an, fällte mit Chlorbarium die Schwefelsäure als $BaSO_4$ und fand so den Gehalt an Schwefeldioxyd auf gewichtsanalytischem Weg.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	17,63	0,1406	0,797	0,708	56,2
II	17,63	0,1453	0,824	0,712	59,2

e) Chromsäure. Moleculargewicht = 100.

Zur vollkommenen Wasserentziehung behandelte ich das Handelsproduct zu wiederholten Malen mit conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 auf Thonplatten,

Darauf erhitzte ich zur Vertreibung der Salpetersäure den Körper in einer Porcellanschale unter fortwährendem Umrühren, bis der Geruch nach Salpetersäure verschwunden.

Es wurde nunmehr die Löslichkeit der Chromsäure in Benzol, Eisessig, Xylol, Alcohol, Aether und Wasser versucht, welche sich alle mit Ausnahme des Wassers als unbrauchbar erwiesen, da sie theils keine Spur von Chromsäure zu lösen vermochten, theils Zersetzung erlitten.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	19,4	0,4842	2,496	0,704	67
II	21,1	0,4808	2,279	0,619	70
	21,1	0,6096	2,889	0,783	70

Konstante des Wassers angenommen zu 18,9.

B. Halogene.

Bezugnehmend auf die Moleculargewichtsbestimmungen des Jods, welche in Benzol zu hohe Werthe lieferten [1]), erschien es nicht uninteressant, einmal das Verhalten von Brom und Chlor in Benzol zu prüfen. Wie aus den Tabellen ersichtlich, gaben diese Halogene die regelmässigen Werthe.

1. Moleculargewichtsbestimmung von Brom. Moleculargewicht = 159,6.

Das Brom wurde zur vollkommenen Wasserentziehung eine Nacht über Phosphorsäureanhydrid gestellt und am anderen Morgen davon abdestillirt.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	21,2	0,6510	3,07	0,934	162,2
I	21,2	0,9135	4,309	1,334	161,4
II	19,2	0,4961	2,58	0,830	155,4
II	19,2	0,6473	3,371	1,050	160,0

1) Gautier, Comptes rendus 110, 189.

2. Moleculargewichtsbestimmung von Chlor.
Moleculargewicht = 70,8.

Das Chlor wurde durch Erwärmen von conc. Salzsäure und Braunstein dargestellt, zur Reinigung durch Wasser und zum Trocknen durch conc. Schwefelsäure geleitet.

Anfangs bestimmte ich den Gehalt an Chlor durch Titriren mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung, dann in der Weise, dass ich das chlorhaltige Benzol in Jodkalium aufnahm und mit Natriumthiosulfat zurücktitrirte.

Da beide Methoden nur zu dem halben Moleculargewicht führten, hätte man annehmen können, erstens die Bildung von Chlorwasserstoff, oder zweitens, dass das Chlor substituirend gewirkt haben könnte. Beide Vermuthungen erwiesen sich als unbegründet, es konnten die Fehler also nur im Entweichen des Gases liegen, Ich suchte diesem Umstand in der Weise zu steuern, dass ich nach den Bestimmungen der Depression Ammoniak im Ueberschuss in das Gefrierrohr gab und somit alles Chlor als Chlorammonium band; darauf spülte ich den ganzen Inhalt in ein Becherglas, vertrieb auf dem Wasserbad das Benzol, säuerte mit Salpetersäure an, fällte mit Silbernitrat und bestimmte so den Gehalt an Chlor auf gewichtsanalytischem Weg.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	17,7	0,1699	0,959	0,760	63,01
II	16,75	0,1949	1,164	0,880	66,1

C. Einige andere Verbindungen.

J. Pellagri[1]) giebt eine charakteristische Reaction auf Apomorphin an.

Bekanntlich wird dasselbe schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, was sich äusserlich durch eine

1) Gazzetta Chimica, Jahrgang 1877, S. 297.

grüne Farbe kund giebt. Pellagri neutralisirt zunächst das salzsaure Salz mit Natriumbicarbonat, versetzt dann mit Jod, welches in Jodwasserstoffsäure suspendirt und schüttelt mit Aether aus, wodurch der Farbstoff mit purpurner Färbung in den Aether geht. Beim Abdunsten hinterbleibt eine grüne Masse, welche Aether wieder mit derselben Farbe aufnimmt.

In Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich; ein Gemisch von Wasser und Aethylalcohol löst den Körper mit grüner Farbe; Methyl- oder Aethylalcohol allein mit blauer Farbe. Chloroform löst auch mit blauer Farbe, Schwefelkohlenstoff und Cymol roth. Alle geben nach dem Verdunsten den Körper als grüne Masse ab.

Die mannigfache Farbe, welche dieser Körper den verschiedenen Lösungsmitteln ertheilt, ist eine recht interessante Erscheinung und erinnert sehr an das Jod, welches ja auch in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe löslich ist. Man glaubte beim Jod bis in die jüngste Zeit, dass dieser Umstand durch verschiedene Grösse des Molecüls bedingt sei und nahm in dem einen Lösungsmittel J_2, im anderen J_4 an.

Neuere Forschungen suchen dies verschieden grosse Moleculargewicht zu widerlegen.

Es erschien nun, auf den Streit über die Moleculargrösse des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln bezugnehmend, interessant, Moleculargewichtsbestimmungen von diesem grünen Körper, der bei der Pellagri'schen Reaction entsteht, in verschiedenen Lösungsmitteln vorzunehmen, und somit einen Beitrag zu der Frage zu liefern, ob die Farbe, die ein Lösungsmittel durch den gelösten Körper annimmt, in Bezug steht zur Grösse des Molecüls des Letzteren.

In der Litteratur findet sich leider über diesen Körper noch sehr wenig vor.

Ich erhielt denselben anfangs durch Extraction mit Aether; etwas geeigneter schien mir folgender Weg.

Man löse Apomorphin in wenig Wasser, setzt Natriumcarbonat hinzu bis zur alkalischen Reaction, sodann so viel Alcohol, dass der gebildete weisse Niederschlag sich löst, dann oxydiert man mit einer Lösung von Jod in Jodkalium bis zum Eintreten einer moosgrünen Färbung, nimmt einen eventuellen Ueberschuss von Jod mit Natriumthiosulfat und schüttelt mit Chloroform den Farbstoff aus. Man erhält nach dem Verdunsten des Chloroforms einen metallisch glänzenden Körper, der leider von allen angewandten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Phenol, welches ihn mit dunkelmoosgrüner Farbe löst, sehr wenig aufgenommen wird.

Moleculargewichtsbestimmung in Phenol.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	23,7	0,0852	0,359	0,098	256,7
I	23,7	0,2005	0,947	0,213	278,0

Die Versuche mussten leider hiermit ihren Abschluss finden, da es trotz vielfacher Bemühungen nicht möglich war, ein anderes Lösungsmittel zu finden, welches den Farbstoff in hinreichender Weise aufnahm. Ich nahm noch Siedeversuche in Aether, Alcohol und Chloroform vor, ohne jedoch die geringste Erhöhung zu erhalten.

Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure- und Eisenrhodanverbindungen.

Versuche, welche angestellt wurden, die Moleculargewichte der obigen Verbindungen festzustellen, verliefen leider erfolglos.

Die beiden erstgenannten Säuren wurden dargestellt aus ihren Kaliumverbindungen durch Fällen vermittelst rauchender reiner Salzsäure.

Ich stellte Siedeversuche in Methyl- und Aethylalcohol an; es trat keine Erhöhung des Siedepunctes ein, wohl aber trat bei der Ferroverbindung starke, bei der Ferriverbindung schwache Blaufärbung ein infolge Bildung von Berliner Blau. In beiden Fällen entwich beim Herausnehmen des Thermometers Cyanwasserstoff, was auf Zersetzung der Verbindungen hinweist.

Ein Bild über das Moleculargewicht der Eisenverbindungen glaubte ich nun durch nähere Untersuchung der Rhodanverbindungen zu erhalten, Sie erschienen vor allem wegen ihrer Löslichkeit in Aether besonders geeignet. Beide Verbindungen wurden nach der Vorschrift von Klaus[1]) dargestellt.

Das Eisenrhodanur musste sehr bald wegen seiner grossen Unbeständigkeit ausgeschlossen werden.

Das Eisenrhodanid stellte ich in der Weise dar, dass ich ein Gemisch von entwässertem Eisenoxydsulfat und Rhodankalium mit Alcohol, in späteren Versuchen auch mit wasserfreiem Aether extrahirte und denselben im Exsiccator abdunsten liess. Ich erhielt einen metallglänzenden Körper, der aber keine Moleculargewichtsbestimmung in einem siedenden Lösungsmittel zuliess, da er sich unter dem Einfluss der Siedetemperatur — selbst schon der des Aethers — unter Abscheidung von Schwefel und unter Auftreten eines höchst widerlichen Geruches zersetzte.

So verliefen leider auch diese Untersuchungen erfolglos.

1) Klaus, Annalen 99. 45.

II. Organische Verbindungen.

A. Anilide organischer Säuren und einige Isomere.

Ich komme nunmehr dazu, die Resultate zu verzeichnen, welche die Untersuchung organischer Verbindungen ergaben. Zunächst behandelte ich die Säureanilide in siedendem Benzol, worauf, wie schon früher gesagt, Auwers in seiner Abhandlung[1]) hingewiesen hatte. Die Untersuchungen verliefen ganz in analoger Weise, wie die des Acet- und Formanilids, d. h. sie ergaben eine regelmässig stark ansteigende Curve, wobei noch bemerkt sei, dass die höheren molecularen Anilide eine weniger steil ansteigende Curve ergaben, als die niederen molecularen; eine ähnliche Beobachtung, wie die, welche Auwers an den Alcoholen gemacht[2]).

Die isomeren Benzamidverbindungen geben ebenfalls gleichmässig stark ansteigende Curven.

Im folgenden lasse ich die untersuchten Körper der Reihe nach folgen.

1. Moleculargewichtsbestimmung von Formanilid[3]) *= 121.*

30 gr Anilin wurden mit 16,8 gr 90% Ameisensäure 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht, dann mit 80 ccm H_2O versetzt und abgekühlt. Das abgeschiedene Oel erstarrt unter Eiskühlung zu einer compacten Masse und wächst in langen Nadeln in die wässerige Lösung.

Aus Aether umkrystallisirt. Sp. 46°.

1) Zeitschrift für phys. Chemie Band XII.

2) Zeitschrift für phys. Chemie Band XII, 705.

3) Berichte XV, 2443.

Formanilid = 121.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,7	0,1061	0,599	0,119	136	+12
	„	0,2030	0,146	0,214	145	+19
	„	0,4943	2,792	0,473	160	+32
	„	0,7962	4,498	0,709	171	+41
	„	1,2760	7,152	1,023	189	+56
	„	1,7272	9,758	1,296	203	+67
II	„	0,1781	1,006	0,195	139	+14
	„	0,3985	2,251	0,396	153	+26
	„	0,8072	4,560	0,734	168	+38
	„	1,1708	6,614	0,994	180	+49
	„	1,4688	8,298	1,183	189	+56

2. Acetanilid = 135.

80 gr Anilin und 160 gr Eisessig werden am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Dann giesst man die Reactionsmasse in Wasser und krystallisirt auch aus solchem um. Sp. 114.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	20,2	0,1683	0,833	0,137	169	+25
	„	0,3320	1,643	0,258	172	+27
	„	0,4827	2,389	0,360	179	+32
	„	0,6775	3,353	0,456	199	+40
	„	0,8598	4,222	0,540	217	+61
	„	1,0498	5,197	0,617	228	+68
	„	1,2580	6,228	0,699	241	+78
	„	1,4788	7,321	0,769	257	+90
	„	1,6295	8,067	0,809	269	+99
	„	1,7480	8,653	0,846	276	+104

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
II	17,7	0,0745	0,421	0,073	156	+15
	„	0,1677	0,947	0,157	163	+20
	„	0,3535	1,941	0,315	166	+22
	„	0,4699	2,654	0,390	184	+36
	„	0.6817	3,851	0,518	201	+48
	„	0,9044	5,279	0,647	220	+62
	„	1,1629	6,570	0,744	238	+76
	„	1,4012	7,916	0,833	257	+90
	„	1,7370	9,813	0,938	280	+108

3. Normales Butyranilid = 163 [1]).

Man stellt zunächst normales Buttersäureamid durch 5—6stündiges Erhitzen von buttersaurem Ammoniak auf 230° dar. Sp. 115.

Alsdann erhitzt man moleculare Mengen von Buttersäureamid und Anilin am Rückflusskühler. Leicht löslich in Aether. — Krystallisirt aus diesem in glänzenden Blättchen. Sp. 105°.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,7	0,0901	0,509	0,075	183	+12
	„	0,2522	1,424	0,207	186	+14
	„	0,4085	2,307	0,328	190	+16
	„	0,5638	3,185	0,438	194	+19
II	„	0,1320	0,746	0,105	192	+17
	„	0,3930	2,220	0,309	194	+19
	„	0,6596	3,726	0,485	207	+26
	„	0,9169	5,180	0,630	222	+36
	„	1,2308	6,953	0,795	241	+47
	„	2,0713	11,696	1,130	279	+61

1) Berichte XV. 982.

4. Isovaleranilid = 177.

Diesen Körper erhielt ich durch Einwirkung von wasserfreier Iso-Valeriansäure auf Anilin. Er ist wenig löslich in heissem Wasser, in welchem er zu klaren Tropfen schmilzt. Bei einer 220° übersteigenden Temperatur destillirt er grösstentheils über. Alcohol und Aether lösen ihn leicht. Glänzende Blättchen. Sp. 115.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,7	0,2043	1,153	0,153	203	+14
	„	0,3969	2,242	0,289	209	+18
	„	0,6265	3,539	0,439	218	+23
	„	0,7802	4,407	0,533	223	+25
	„	1,0210	5,774	0,671	232	+31
	„	1,2344	6,974	0,781	241	+36
II	„	0,2818	1,592	0,205	210	+18
	„	0,6380	3,604	0,442	220	+24
	„	0,8324	4,703	0,560	227	+28
	„	1,0472	5,916	0,668	239	+34
	„	1,2645	7,144	0,778	248	+40

5. Stearinanilid[1] = *331.*

Destillirt man über Stearinsäure einen Ueberschuss von Anilin bei Temperatur des Oelbades 230° ab, so bildet sich aus aller vorhandenen Stearinsäure unter Abgabe von H_2O das Anilid derselben. Mehrere Male aus Weingeist umkrystallisirt erscheint dasselbe in weissen, ungemein feinen glänzenden Nadeln. Sp. 93—94.

1) Ann. 91. 152.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,7	0,6789	3,835	0,268	386	+16
	„	0,9047	5,111	0,346	399	+20
	„	1,3201	7,458	0,492	409	+23
	„	1,5595	8,811	0,574	414	+25
	„	1,8431	10,412	0,670	419	+26
II	„	0,4479	2,530	0,185	369	+11
	„	1,1626	6,568	0,439	404	+22
	„	1,5060	8,508	0,552	416	+25
	„	1,6973	9,589	0,620	418	+26
	„	1,8698	10,563	0,680	419	+26

6. Benzanilid = 197.

Für diesen Körper fand ich beim Sieden zu hohe aber leidlich konstante Werthe, was auch schon bei der Gefriermethode beobachtet war.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	22,0	0,2315	1,052	0,126	225	+14
	„	0,4291	1,950	0,236	223	+13
	„	0,6310	2,868	0,346	224	+13
	„	0,8328	3,785	0,441	232	+17
	„	1,0277	4,671	0,535	236	+19
II	22,2	0,1955	0,881	0,110	216	+09
	„	0,3977	1,791	0,215	225	+14
	„	0,6088	2,742	0,326	227	+15
	„	0,8033	3,618	0,420	233	+18

7. Benzamid[1] *= 121.*

Benzoesäure wird mit trocknem Ammoniumsulfocyanat im Verhältniss der Moleculargewichte erhitzt, die Reaction tritt bei 150° ein und vollendet sich

1) Berichte VI. 117.

leicht bei 170°. Es entweicht Kohlenoxysulfid neben Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Der Rückstand giebt an Ammoniak etwas Benzoesäure ab, besteht aber der Hauptmenge nach aus Benzamid, welches durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann. Sp. 128°.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	24,5	0,1211	0,494	0,102	130,7	+08
	„	0,2503	1,022	0,190	145	+19
	„	0,4122	1,682	0,290	157	+29
	„	0,5631	2,299	0,361	172	+42
	„	0,7621	3,111	0,456	184	+52
	„	0,9945	4,059	0,551	199	+68
	„	1,1435	4,667	0,610	207	+71
	„	1,5028	6,133	0,694	239	+97
II	23,1	0,1595	0,690	0,116	161	+33
	„	0,5661	2,451	0,338	196	+61
	„	0,7960	3,445	0,437	213	+76
	„	1,0232	4,429	0,536	223	+84
	„	1,2491	5,407	0,617	237	+95

8—9. *Methyl- und Aethylbenzamid*[1]).

Sie wurden beide in analoger Weise erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf wässerige Methyl- resp. Aethylaminlösung.

Erstere Verbindung aus Alcohol umkrystallisirt. Sp. 78°,

Letzteres aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. Sp. 67—68°.

2) Recueil des Traveaux Chim. des Pays-Bas IV. 388—390.

Methylbenzamid = 135.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,7	0,1930	1,090	0,187	157	+16
	„	0,4355	2,460	0,380	175	+29
	„	0,6977	3,944	0,557	191	+42
	„	1,0700	6,045	0,756	216	+60
	„	1,2730	7,192	0,851	228	+68
	„	1,7357	9,806	1,042	254	+88
II	„	0,2058	1,162	0,202	155	+ 9
	„	0,4472	2,526	0,412	166	+22
	„	0,6869	3,881	0,566	185	+37
	„	1,9064	5,121	0,687	201	+48
	„	1,3701	7,741	0,897	233	+72
	„	1,5934	9,001	0,979	248	+83

Aethylbenzamid = 149.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,7	0,1879	1,061	0,170	169	+13
	„	0,3945	2,228	0,337	179	+20
	„	0,9810	5,542	0,714	210	+41
	„	0,2682	7,164	0,866	223	+49
	„	1,6125	9,110	1,016	242	+62
	„	1,8990	10,728	1,139	255	+71
II	„	0,2076	1,172	0,178	178	+19
	„	0,6415	3,658	0,510	194	+30
	„	1,2628	7,134	0,873	221	+48
	„	1,5684	8,861	1,018	235	+57
	„	2,0410	11,531	1,200	259	+73

B. Secundäre Basen.

Es erschien weiter interessant, zu sehen, welche Stellung das labile H-Atom secundärer Basen für die Bestimmung des Moleculargewichtes einnimmt.

Ich untersuchte Monomethyl und Monoäthylanilin.

Das Erstere erhielt ich durch Reduction von Nitrosomethylanilin mit Zinn und Salzsäure, als eine bei 190—191° siedende Flüssigkeit.

Die Aethylverbindung durch fractionirte Destillation des käuflichen Aethylanilins mit Phtalsäureanhydrid[1]).

Beide Verbindungen gaben normale Werthe.

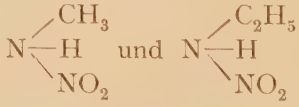
Monomethylanilin = 107.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.
I	17,7	0,2068	1,168	0,272	112
	„	0,4394	2,482	0,568	118
	„	0,8122	4,588	1,139	109
	„	0,9137	5,162	1,166	120

Monoäthylanilin = 121.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.
II	17,7	0,3131	1,768	0,373	128
	„	0,5445	3,076	0,649	128
	„	0,6560	3,706	0,787	128
	„	0,8749	4,942	1,042	128

Besondere Veranlassung, noch zum Gegenstand einer kryoskopischen Untersuchung gemacht zu werden, verdienen noch die beiden Nitramine



Wir haben also hier eine Nitrogruppe neben dem labilen H-Atom.

1) Ann. 227, 182.

Sie werden beide analog dargestellt [1]), indem man Methyl- resp. Aethylamin auf Chlorkohlensäuremethylester einwirken lässt (unter Abkühlung). Man schüttelt mit Aether aus, trocknet und destillirt.

Bei der Methylverbindung erhält man ein Oel, welches bei 158° übergeht; bei der Aethylverbindung ein solches bei 165°.

Es wird in der fünffachen Menge HNO_3 gelöst und in H_2O gegossen. Man neutralisiert mit Soda und schüttelt mit Aether aus. In dieser Lösung scheidet NH_3 eine weisse Masse aus, welche fortwährend Ammoniak abgiebt. Man löst in ablsoluten Alcohol und kocht bis alles NH_3 entwichen. Beim Abdunsten Methylnitramin 38° Sp., Aethylnitramin 3° Sp.

Methylnitramin = 74.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	19,2	0,0703	0,366	0,244	75	+ 1
	„	0,1083	0,564	0,371	76	+ 2
	„	0,2055	1,07	0,637	84	+10
	„	0,2195	1,143	0,687	83	+10
	„	0,4280	2,229	1,126	99	+30
II	17,27	0,0901	0,522	0,352	74	—
	„	0,2639	1,528	0,862	89	+20
	„	0,4527	2,621	1,272	103	+39
	„	0,6212	3,596	1,544	116	+56

Aethylnitramin = 90.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	15,6	0,0791	0,507	0,287	88	— 2
	„	0,2039	1,307	0,660	99	+ 9
	„	0,3340	2,141	0,972	110	+22
	„	0,4057	2,601	1,129	115	+29
	„	0,4836	3,10	1,280	121	+34

1) Recueil des Traveaux Chim. des Pays-Bas 1888, VI. 353—53.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
II	16,0	0,1139	0,711	0,395	90	--
	„	0,2082	1,301	0,649	100	+ 1
	„	0,4645	2,903	1,219	119	+33
	„	0,6402	4,001	1,537	130	+44

C. Einige andere Verbindungen.

W. Rhamsay und J. Shields[1]) fanden für Propionitril und Nitroäthan durch Bestimmung der Oberflächenspannung für den flüssigen Zustand, auf Association hindeutende, anormale zu hohe Werthe, während Methylpropylketon dabei die gewöhnliche Moleculargrösse als Flüssigkeit ergab.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, fand ich in gefrierendem Benzol fast dem Normalwerthe genau entsprechende Zahlen.

1. Nitroäthan = 75.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	17,1	0,1227	0,717	0,491	73
	„	0,3937	2,302	1,481	78
	„	0,4655	2,722	1,753	78

2. Propionitril = 55.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	16,0	0,0551	0,344	0,315	54
	„	0,2343	1,464	1,270	58
	„	0,4223	2,639	2,200	60
	„	0,5022	3,139	2,608	60

1) Zeitschrift für phys. Chemie 1893, XII. 470.

3. Methylpropylketon = 86.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.
I	16,25	0,0881	0,542	0,322	84
	„	0,1721	1,059	0,617	86
	„	0,3106	1,911	1,120	85
	„	0,5687	3,49	2,028	86

4. Cyanessigsäureäthylester = 113.

Da man im Allgemeinen gefunden, dass Alcohole und Säuren, sobald ihr labiles H-Atom der Hydroxylgruppe durch Alkyle ersetzt ist, normale Werthe geben, war es interessant zu sehen, welchen Einfluss auf die Moleculargewichtsbestimmung die Substitution eines H-Atoms des Radikals, wie im vorliegenden Fall durch die Cyangruppen, ausübt.

Wie ersichtlich verhält sich dieser Körper wie eine reine Säure.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	16,85	0,1066	0,633	0,287	110	− 2
	„	0,3590	2,131	0,910	117	+ 3
	„	0,5123	3,040	1,248	122	+ 8
	„	0,8291	4,92	1,905	129	+14
	„	1,007	5,931	2,231	132	+16
II	16,5	0,1172	0,730	0,338	108	− 1
	„	0,3571	2,224	0,951	118	+ 4
	„	0,4970	3,097	1,289	120	+ 6
	„	0,7572	4,717	1,830	129	+14
	„	1,2401	7,726	2,726	142	+25

5. Dimethyläthylcarbinol = 88.

Um auch einmal das Wesen einer tertiär gebundenen Hydroxylgruppe in einem Fettalcohol kennen zu lernen, unterwarf ich noch den tertiären Amyl-

alcohol einer Untersuchung und fand hier auch das, was allgemein für das Verhalten der Alcohole gilt; nämlich eine stark ansteigende Curve.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erniedrig.	Mol.-Gew.	Abw. v. n. M. i. %
I	17,68	0,0854	0,483	0,281	86	— 2
	„	0,2357	1,333	0,730	91	+ 3
	„	0,4327	2,44	1,209	101	+14
	„	0,7354	4,159	1,790	116	+31
	„	1,0380	5,87	2,240	131	+49
II	16,00	0,1364	0,853	0,503	85	— 3
	„	0,3590	2,244	1,153	97	+10
	„	0,8384	5,24	2,118	124	+41
	„	1,2027	7,51	2,701	143	+62

D. Metallalcoholate.

G. Schliebs[1]) und N. Gernhardt[1]) fanden bei ihren Siedeversuchen, Alkalimetalle in Alcoholen betreffend, dass bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Aethylalcohol, Propylalcohol und Isobutylalcohol sich Molecüle mit 1 Atom Natrium oder Kalium bildeten, Menthol hingegen, ein Körper alcoholischer Natur, Molecüle mit 2 Atomen Natrium bildet.

Ich dehnte diese Versuche zur Vervollständigung auf Isopropylalcohol, Dimethyläthylcarbinol und Phenol aus und fand in gleicher Weise zu niedrige Werthe für die Metalle, aus denen jedoch hervorgeht, dass nur 1 Atom in die Verbindung eintritt.

Die zu gering gefundenen Werthe finden nach der von Raoult[2]) für Lithiumchlorid etc. aufgestellten Ansicht darin ihre Begründung, dass mehrere Molecüle

1) Dissertationen, Erlangen 1894.

2) Comptes rend. 107. 442.

Lösungsmittel in die Verbindung eintreten, was auch daraus deutlich ersichtlich, dass die für die Alcoholate berechneten Werthe sich mehr den normalen nähern.

1. Natrium in Isopropylalcohol.

Die Konstante für diesen Alcohol bestimmte ich mit Benzil und fand:

gr Lösungsm.	gr Subtanz	Procente	Erhöhung	Konstante
11,6	0,4069	3,507	0,250	14,97
11,6	0,7348	6,335	0,438	14,5

Natrium in Isopropylalcohol.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.
I	10,63	0,0372	0,3499	0,291	18
	„	0,0720	0,6773	0,521	19
	„	0,2028	1,9078	1,581	18

Kalium in Isopropylalcohol.

Vers.-Nr.	gr Lösungsm.	gr Subst.	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.
I	11,0	0,0929	1,844	0,438	28
	„	0,1396	1,269	0,650	29
	„	0,2947	2,673	1,450	27

2. Kalium in Dimethyläthylcarbinol.

Es war nur möglich Kalium in obigem Alcohol zu sieden, da Natrium fast gar nicht aufgenommen wurde. Auch hier zeigen die gefundenen Werthe, dass nur ein Kalium in die Verbindung eintritt.

gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.
12,9	0,1674	1,2976	1,120	26
12,9	0,3442	2,668	2,350	26

Als Konstante für den tertiären Amylalcohol nahm ich den von G. Fuchs[1]) festgestellten Werth 22,6 in Rechnung.

1) Dissertation, Erlangen 1894.

3. Natrium in siedendem Phenol.

gr Lösungsm.	gr Substanz	Procente	Erhöhung	Mol.-Gew.
15	0,2260	1,507	2,110	22
15	0,3326	2,217	3,250	21

Zusammenfassung.

Kurz zusammengefasst ergiebt sich aus vorliegender Arbeit folgendes:

I. a) Die anorganischen Säuren, wie Blausäure, Salzsäure, Salpetersäure, schwefelige Säure geben bei der Moleculargewichtsbestimmung in Benzol normale Werthe.

b) Ebenso die Halogene Brom und Chlor.

c) Moleculargewichtsbestimmungen über einen Farbstoff aus Apomorphin, von Eisrhodanverbindungen Ferri- und Ferrocyanwasserstoff verliefen resultatlos.

II. Die Moleculargewichtscurven der Anilide und der isomeren Benzamidverbindungen zeigen den typischen Verlauf der Alcoholcurven.

III. Methylpropylketon, Nitroäthan und Propionitril geben normale Werthe; während die Bestimmung der Oberflächenspannung durch Rhamsay und Shields bei den beiden letzteren auf höheres Moleculargewicht in Folge von Association hinweisen.

IV. Monomethyl- und Monoäthylanilin sind normal in ihrem Verhalten; Methyl- und Aethylnitramin zeigen steigende Curven.

V. Cyanessigsäureäthylester giebt ansteigende Curven, wahrscheinlich bedingt durch die Cyangruppe.

VI. Der tertiäre Amylalcohol zeigt ebenfalls ansteigende Werthe.

VII. Isopropylalcohol, tertiärer Amylalcohol und Phenol nehmen nur ein Atom Alkalimetall auf.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann, für die liebenswürdige Unterstützung, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich Karl Ernst Heinrich Hans Hof wurde am 25. Mai 1870 zu Ziegenrück a/S. als das dritte Kind des jetzigen königl. Justizrathes, Rechtsanwaltes und Notars Hermann Hof zu Eisleben und seiner Ehefrau Antonie, geborene Naumann, geboren. Ich bekenne mich zum evangelisch lutherischen Glauben und erhielt meinen ersten Unterricht auf der I. Bürgerschule zu Eisleben. Im Jahre 1880 bezog ich das humanistische Gymnasium daselbst, welches ich Ostern 1891 verliess, um mich einer militärischen Laufbahn zu widmen. Ich gab diese Absicht jedoch bald auf und befleissigte mich auf den Universitäten Kiel, Leipzig und Erlangen naturwissenschaftlicher Studien, woselbst ich die Vorlesungen folgender Herren Docenten hörte: Beckmann, Behrend, Le Blanc Curtius, Emmerling, Karsten, Knoblauch, Lehmann, Oebbecke, Paal, Reess, Weber, Weddige, G. und E. Wiedemann.